

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 19 日 (19.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/101125 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/38

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05625

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 6 日 (06.06.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
P-347918 2001 年 6 月 6 日 (06.06.2001) PL

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): アン
モノ・スプウカ・ジ・オグラニチョノン・オドボ

ヴィエドニアウノシツィオン (AMMONO SP.ZO.O.)
[PL/PL]; 00-377 ワルシャワ チェルヴォネゴ・クシ
ジャ 2/3 1 番 Warsaw (PL). 日亜化学工業株式会社
(NICHIA CORPORATION) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島
県 阿南市 上中町岡 4 9 1 番地 1 0 0 Tokushima (JP).

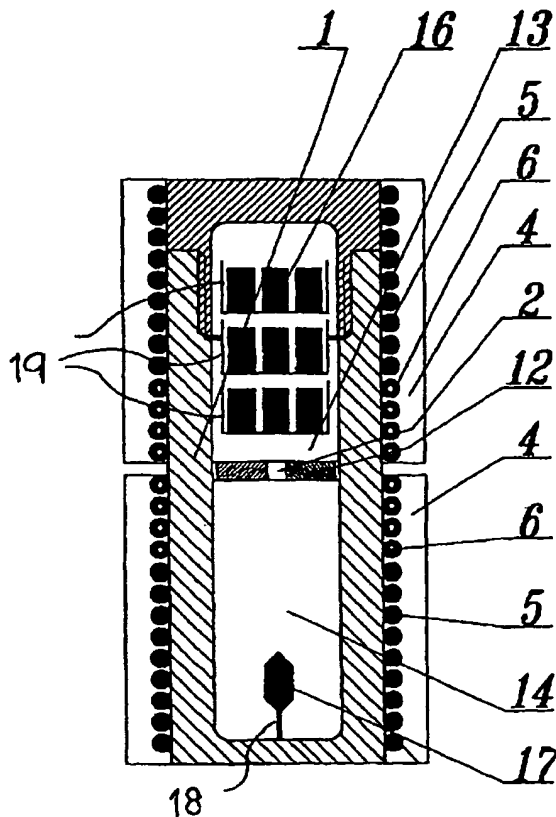
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): ドヴィリニ
スキ ロベルト (DWILINSKI, Robert) [PL/PL]; 01-875
ワルシャワ ウーリツァ・ズグルボヴァニャ・ジ
ミヤ 2 3/1 2 番 Warsaw (PL). ドラジニスキ ロマ
ン (DORADZINSKI, Roman) [PL/PL]; 02-793 ワルシャ
ワ ウーリツァ・ベルグラスカ 4/1 1 5 番 Warsaw
(PL). ガルチニスキ イエジ (GARCZYNSKI, Jerzy)
[PL/PL]; 05-092 ウオミヤンキ ウーリツァ・パチニ

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING BULK SINGLE CRYSTAL OF GALLIUM NITRIDE

(54) 発明の名称: 窒化ガリウムのバルク単結晶の製造法



(57) Abstract: A method of manufacturing the bulk single crystal of gallium nitride for providing the bulk single crystal of gallium nitride by using supercritical ammonia by an autoclave (1) for producing supercritical solvent having a convection controller (2) installed therein, comprising the steps of forming the supercritical solvent containing alkali metal ion in the autoclave, dissolving feed stock in the solvent to produce supercritical solution, and crystallizing gallium nitride on a seed surface simultaneously or individually, wherein the autoclave is loaded in a furnace unit (4) having a heating device (5) or a cooling device (6), whereby, since the crystallization of the bulk single crystal of the gallium nitride thus obtained is excellent, the bulk single crystal can be applied as an optical element substrate such as a laser diode utilizing a nitride semiconductor.

[続葉有]



スキェゴ 20/7 番 Lomianki (PL). シェシュプトフ
スキレシェック (SIERZPUTOWSKI, Leszek) [PL/US];
07083-7944 ニュージャージー州 ユニオンハンティ
ングトン・ロード 304 番 NJ (US). 神原 康雄 (KAN-
BARA, Yasuo) [JP/JP]; 〒774-8601 徳島県 阿南市 上
中町岡 491 番地 100 日亜化学工業株式会社内
Tokushima (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒
540-0001 大阪府 大阪市中央区 城見 1 丁目 3 番 7 号
IMP ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,

OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、超臨界アンモニアを用いて窒化ガリウムのバルク単結晶を得るために、オートクレーブ中に、アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒を形成し、これに、フィードストックを溶解して超臨界溶液を生成し、同時あるいは個別にシード面に窒化ガリウムを結晶化させるものである。この方法は、対流管理装置 (2) が設置された超臨界溶媒を生成するためのオートクレーブ (1) を用いて実施される。前記オートクレーブは、加熱装置 (5) または冷却装置 (6) を備えた炉ユニット (4) に投入される。このように得られた窒化ガリウムのバルク単結晶は、結晶性が良いため、窒化物半導体を利用するレーザーダイオードなどのような光学素子基板として応用できる。

明 細 書

窒化ガリウムのバルク単結晶の製造法

5 技術分野

本発明は、超臨界溶液からシード上に結晶させることによって、窒化ガリウムのバルク単結晶を成長する方法に関する。特に超臨界 NH_3 を利用する技術によって、フラックス法で得られる窒化ガリウムを再結晶させて窒化ガリウムのバルク単結晶を得ようとするものである。

10

背景技術

窒化ガリウムのバルク単結晶を形成する方法としては、成長工程の温度と圧力を低下するために、超臨界アンモニアの利用が提案されている。その一つは、ガリウムをフィードストックとし、アルカリ金属アミド (KNH_2 または LiNH_2) を含有するアンモニアの合成によって GaN 結晶を成長する方法であって、
15 反応温度を 550°C 以下、圧力を 5 kbar 以下に設定し、成長した結晶の大きさは $5\text{ }\mu\text{m}$ である["Ammono method of BN, AlN, and GaN synthesis and crystal growth" R. Dwilinski et al., Proc. EGW-3, Warsaw, June 22-24, 1998, MRS Internet Journal of Nitride Semiconductor Research]。他の一つは、市販の
20 GaN 粉末を用い、窒化ガリウムの再結晶をさせる方法である["Crystal Growth of gallium nitride in supercritical ammonia" J. W. Kolis et al., J. Cryst. Growth 222, 431-434 (2001)]。しかしながら、前者はガリウムメタルをフィードストックとして用いる方法であって、反応制御が難しい。他方、後者は GaN をフィードストックとする再結晶方法であるが、 0.5 mm 程度の GaN 結晶が
25 得られたに過ぎず、バルク単結晶の得られなかった。これは、超臨界溶液内の化学輸送もシード上の成長も見られなかったためである。また、窒化ガリウムは水晶と違い天然には存在しない原料であり、その供給が困難である。

発明の開示

(発明が解決しようとする技術的課題)

そこで、本発明の第1の目的は、フラックス法で得られる窒化ガリウム単結晶を再結晶させてシード上に窒化ガリウムのバルク単結晶を形成することができる方法を提供することにある。

- 5 また、本発明の第2の目的はフラックス法で得られる窒化ガリウムの単結晶を再結晶させて光学素子の基板として品質上に応用できる窒化ガリウムのバルク結晶を成長することである。

(その解決方法)

- 10 上記目的を達成するための本発明の第1の構成は、フラックス法で得られる窒化ガリウム単結晶塊を利用するとアンモノ塩基性 (ammono-basic) を付与する1種または複数のミネライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、窒化ガリウムの単結晶を再結晶化して得ることができることに着目してなされたもので、

- 15 窒化ガリウムのバルク単結晶を得る方法であって、オートクレイブ内でフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊をアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、窒化ガリウムの溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液から窒化ガリウムの溶解度の負の温度係数を利用してオートクレイブ内に配置されたシード面のみに窒化ガリウムの結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法、

- 20 および窒化ガリウムのバルク単結晶を得る方法であって、オートクレイブ内でフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊をアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、窒化ガリウムの溶解度が正の圧力係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液から窒化ガリウムの溶解度の正の圧力係数を利用してオートクレイブ内に配置されたシード面のみに窒化ガリウムの
25 結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法を提供するものである。

第1の構成において、窒化ガリウムを溶解する超臨界溶液を供給する工程は、水晶の水熱合成法と異なり、その原料となる窒化ガリウムは天然に存在しない。そこで、フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊をフィードストック (原料) とする。かかるフィードストックはNaフラックス法に代表されるフラック

ス法（アルカリ金属熔融液中でのGa金属と窒素との反応）で得られる窒化ガリウムの単結晶であって、オートクレーブ中の超臨界溶液の対流によって未溶解状態で物理的に移動しないように固定できる物体をいう。

5 上記方法においては、得られる超臨界溶液中の溶解性窒化ガリウムの濃度が結晶化温度における溶解度を越えないように調整するのが好ましい。後工程での自発的結晶成長を避けるためである。

第1の構成において、第2の結晶化を行う工程はシード面に選択的結晶化を行わせることが肝要である。そこで、本件発明の第3の構成は窒化ガリウムのバルク単結晶を結晶化させる方法であって、アンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、窒化ガリウムの溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を、少なくともオートクレーブ内のシードの配置された領域において、所定の温度に上昇または所定の圧力に低下させて超臨界溶液の溶解度をシードに対する過飽和領域であって、自発的結晶化が起こらない濃度以下に調節してオートクレーブ内に配置されたシード面のみに窒化ガリウムの結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法を提供するものである。

第3の構成においては、オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という2つの領域を同時形成する場合は、シードに対する超臨界溶液の過飽和の管理を溶解温度と結晶化温度の調整によって行われるのが好ましい。そして、結晶化領域の温度を400～600℃の温度に設定するが制御が容易であり、オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域の温度差を150℃以下、好ましくは100℃以下に保持することにより制御が容易である。また、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整はオートクレーブ内に低温の溶解領域と高温の結晶化領域を区分するバッフルを1または複数設け、溶解領域と結晶化領域の対流量を調整により行われるのがよい。

25 なお、上記第1の構成において、前記アルカリ金属のイオンがアルカリ金属またはハロゲン物質を含有しないミネライザーの形で投与され、アルカリ金属イオンとしては、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ から選ばれる1種または2種が選ばれる。

また、本発明方法はアンモノ塩基性反応に基づくものであるが、フラックス法で形成した窒化ガリウムの単結晶塊を原料とし、Na、その他のアルカリ金属を

本来的に含むものであってもアンモノ塩基性超臨界反応を害しない。アルカリ金属はミネライザーとして必要な元素であるからである。

前記Naフラックス法で形成した窒化ガリウムを原料に用いると結晶化の反応制御が容易である。その場合は、シードとして窒化ガリウムの単結晶を用いるのが好ましい。

本発明は、上記第1の溶解工程と第2の結晶化工程を同時に、かつオートクレーブ内で分離して行う方法として次の構成を提供するものである。すなわち、窒化ガリウムのバルク単結晶を得る方法であって、オートクレーブ中にアルカリ金属イオンを含有する超臨界アンモニア溶媒を形成し、該超臨界アンモニア溶媒中にフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊を溶解させ、超臨界溶媒へのフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解時より高温および/またはより低圧の条件において上記フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解した超臨界溶液から窒化ガリウムをシード面に結晶させることを特徴とする方法を提供するものである。

第1の構成においては、フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解工程とは別個に、超臨界溶液をより高温および/またはより低圧に移動させる工程を備えるのがよい。また、オートクレーブ中に温度差を有する少なくとも2つの領域を同時形成し、フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊を低温の溶解領域に配置し、シードを高温の結晶化領域に配置することにより実施される。溶解領域と結晶化領域の温度差は、超臨界溶液内の化学輸送を確保する範囲に設定される必要があり、超臨界溶液内の化学輸送を主として対流によって行われることができる。通常、溶解領域と結晶化領域の温度差は1℃以上である。好ましくは5～150℃であり、さらに好ましくは100℃以下である。

本発明において、窒化ガリウムは用途に応じてドナー、アクセプタまたは磁気性のドーパを含有できる。超臨界溶媒は以下のように定義され、NH₃またはその誘導体を含み、ミネライザーとしてアルカリ金属イオン、少なくともナトリウムまたはカリウムのイオンを含有する。

本発明において、シードは少なくともガリウムまたは他のIII族元素を含む窒化物の結晶層を有し、シードが有するガリウム含有窒化物の結晶層における表面

欠陥密度は $10^6 / \text{cm}^2$ 以下であるのが好ましい。また、シードはフラックス法で形成した窒化ガリウムであるのが好ましい。(0002)面のX線のロッキングカーブの半値幅(FWHM)は 120 arc sec 以下であるのが好ましい。

本発明において、窒化ガリウムの結晶化は $100 \sim 800^\circ\text{C}$ の範囲で行うことができるが、好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $400 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度で行われるのがよい。また、窒化ガリウムの結晶化は $100 \sim 10000 \text{ bar}$ で行うことができるが、好ましくは $1000 \sim 5500 \text{ bar}$ 、より好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ bar}$ の圧力で行われるのがよい。

超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度はフラックス法で形成したGaN単結晶塊及びシードであるガリウム含有窒化物の特定溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比は $1 : 20.0 \sim 1 : 2$ であるが、好ましくは $1 : 100 \sim 1 : 5$ 、より好ましくは $1 : 20 \sim 1 : 8$ の範囲以内に管理するのがよい。

なお、本発明は、アンモノ塩基性(ammono-basic)を付与する1種または複数のミネライザーを含む超臨界アンモニア溶媒中で化学輸送が起き、窒化ガリウムの単結晶成長を得る、アンモノ塩基性結晶成長技術に関するものであり、極めてオリジナリティの高い技術であるため、本件発明において使用される以下の用語は、以下の本件明細書で定義された意味に解すべきである。

フラックス法で形成した窒化ガリウムとは、Naフラックス法に代表されるGa金属の熔融液中の窒化反応であって、BN(ボロンナイトライド)製の坩堝の中を窒素雰囲気とし、Ga金属とNa金属とを入れて、 5.0 atm 、 750°C の状態とする。この状態を7日間以上とすることで形成される窒化ガリウムの単結晶であって、 $1 \sim 10 \text{ mm}$ の板状塊をなす。

窒化ガリウムのバルク単結晶とは、MOCVDまたはHVPE等のエピ成長方法によりLED又はLDのような光および電子デバイスを形成することができる窒化ガリウム単結晶基板を意味する。

超臨界アンモニア溶媒とは、少なくともアンモニアを含み、超臨界アンモニア溶媒はGaNを溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを含むものと理解する。

ミネライザーとは、超臨界アンモニア溶媒に窒化ガリウムを溶解させるための1種または複数のアルカリ金属イオンを供給するものをいい、明細書には具体例が示されている。

5 超臨界アンモニア溶液とは、上記超臨界アンモニア溶媒とフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解から生ずる溶解性窒化ガリウムを意味する。我々は実験により、十分な高温高压では固体の窒化ガリウムと超臨界溶液との間に平衡関係が存在するのを見出しており、したがって、溶解性窒化ガリウムの溶解度は固体のガリウム含有窒化物の存在下で上記溶解性窒化ガリウムの平衡濃度と定義することができる。かかる工程では、この平衡は温度および/または圧力
10 の変化によりシフトさせることができる。

溶解度の負の温度係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の減少関数 (monotonically decreasing function) で表されることを意味し、同様に、溶解度の正の圧力係数とは、他の全てのパラメータを保持するとき溶解度が温度の増加関数で表されることを意味する。我々の研究では、超臨界アン
15 モニア溶媒における溶解性窒化ガリウムの溶解度は少なくとも300から550℃に渡る温度領域、そして1から5.5 Kbarの圧力範囲で負の温度係数および正の圧力係数として現れる事を見出している。

窒化ガリウムに対する超臨界アンモニア溶液の過飽和とは、上記超臨界アンモニア溶液中での可溶性GaNの濃度が平衡状態の濃度、すなわち溶解度より高い
20 事を意味する。閉鎖系では窒化ガリウムの溶解の場合、このような過飽和は溶解度の負の温度係数または正の圧力係数に従い、温度の増加または圧力の減少により到達させることができる。

超臨界アンモニア溶液における窒化ガリウムの化学輸送とは、Naフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解、可溶性GaNの超臨界アンモニア溶
25 液を通しての移動、過飽和超臨界アンモニア溶液からの窒化ガリウムの結晶化を含む、連続工程をいい、一般に化学輸送工程は温度勾配、圧力勾配、濃度勾配、溶解した窒化ガリウムと結晶化した生成物の化学的又は物理的に異なる性質などの、ある駆動力により行われる。本件発明方法により窒化ガリウムのバルク単結晶を得ることができるが、上記化学輸送は溶解工程と結晶化工程を別々の領域で

行い、結晶化領域を溶解領域より高い温度に維持することにより達成するのが好ましい。

シードとは本件明細書の中で例示してあるが、ガリウム含有窒化物の結晶化を行う領域を提供するものであり、結晶の成長品質を支配するので、成長させる結晶と同質で、品質の良いものを選ばれる。

自発的結晶化 (Spontaneous crystallization) とは、過飽和の超臨界アンモニア溶液から窒化ガリウムの核形成 及び成長がオートクレーブ内でいずれのサイトにも起こる、望ましくない工程をいい、シード表面での異なる方向性の成長 (disoriented growth) を含む。

シードへの選択的結晶化とは、自発的成長なく、結晶化がシード上で行われる工程をいう。バルク単結晶の成長には欠かせない実現すべき工程であり、本件発明方法の1つでもある。

オートクレーブとは形態を問わず、アンモノ塩基性結晶成長を行うための閉鎖系反応室をいう。

なお、本件発明の実施例ではオートクレーブ内の温度分布は超臨界アンモニアの存在しない、空のオートクレーブで測定したもので、実際の超臨界温度ではない。また、圧力は直接測定をおこなったか最初に導入したアンモニアの量およびオートクレーブの温度、容積から計算により決定したものである。

上記方法を実施するにあたっては、以下の装置を使用するのが好ましい。すなわち、本発明は超臨界溶媒を生成するオートクレーブ1を有する設備であって、前記オートクレーブには対流管理装置2が設置され、加熱装置5または冷却装置6を備えた炉ユニット4に投入されることを特徴とする窒化ガリウムのバルク単結晶の生産設備を提供するものでもある。

上記炉ユニット4は、オートクレーブ1の結晶化領域14に相当する、加熱装置5を備えた高温領域およびオートクレーブ1の溶解領域13に相当する、加熱装置5または冷却装置6を備えた低温領域を有するかまたは上記炉ユニット4は、オートクレーブ1の結晶化領域14に相当する、加熱装置5または冷却装置6を備えた高温領域およびオートクレーブ1の溶解領域13に相当する、加熱装置5または冷却装置6を備えた低温領域を有する。対流管理装置2は、結晶化領域14

- と溶解領域13を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフル12一枚又は数枚で構成される。オートクレーブ1内には、フラックス法で形成した窒化ガリウム16を溶解領域13に、シード17を結晶化領域14に配置し、13と14領域間の超臨界溶液の対流を管理装置2によって設定するように構成される。
- 5 溶解領域13は横型バッフル12の上位に、結晶化領域14は横型バッフル12の下位にあることを特徴とする。

図面の簡単な説明

- 図1は、 $T=400^{\circ}\text{C}$ と $T=500^{\circ}\text{C}$ において、圧力とカリウムアミド ($\text{KNH}_2 : \text{NH}_3 = 0.07$) を含有する超臨界アンモニア内のGaN溶解度の関係を表すグラフである。
- 10

図2は、実施例1、 $p=\text{const.}$ において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

- 図3は、実施例2、 $T=\text{const.}$ において、時間経過によるオートクレーブ内の圧力変化を表すグラフである。
- 15

図4は、実施例4において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

図5は、実施例6において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。

- 図6は、実施例7において、時間経過によるオートクレーブ内の温度変化を表すグラフである。
- 20

図7は、実施例3、4、5記載のオートクレーブと炉ユニットの断図である。

図8は、ガリウム含有窒化物のバルク単結晶を生産する設備の概要図である。

- 25 発明を実施するための最良の形態

本発明方法においては、フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解工程と、シード面に窒化ガリウムの成長が行われる高温または低圧条件に超臨界溶を移動させる工程を分けることができる。または、オートクレーブ中に温度差を有する少なくとも2つの領域に区分し、フラックス法で形成した窒化ガリウム

単結晶塊を低温の溶解領域に、シードを高温の結晶化領域に配置することも可能である。溶解領域と結晶化領域間の温度差を対流によって行われる超臨界溶液内の化学輸送が可能となる範囲に設定するが、前記の溶解領域と結晶化領域間の温度差が 1°C 以上である。窒化ガリウムはドナー、アクセプター、磁気性のドーパ
5 などを含有することができる。超臨界溶媒にはアルカリ金属（少なくともカリウム）のイオンを含有する NH_3 またはその誘導体を用いることができる。シードは少なくともガリウムまたはその他の族番号13（IUPAC、1989）元素を含む窒化物の結晶層を有し、その結晶層の表面欠陥密度が $10^6/\text{cm}^2$ 以下である。

窒化ガリウムの結晶化が温度 $100\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、圧力 $100\sim 1000\text{ bar}$
10 の条件で行われ、超臨界溶媒におけるアルカリ金属イオンの濃度は窒化ガリウムの適当な溶解度を確保できるように調整され、超臨界溶媒内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比が $1:200\sim 1:2$ の範囲に管理される。

窒化ガリウムの単結晶を生産する設備は、対流管理装置を備えた超臨界溶媒を生成するオートクレーブ及びオートクレーブが配置される加熱・冷却措置を備えた1台または数台の炉ユニットで構成される。炉ユニットにはオートクレーブの
15 結晶化領域に相当する加熱措置を備えた高温領域とオートクレーブの溶解領域に相当する加熱・冷却装置を備えた低温領域がある。または加熱・冷却装置を備えた高温領域と加熱・冷却装置を備えた低温領域を有する炉ユニットも利用できる。上記の対流管理装置とは、結晶化領域と溶解領域を区分するように、中心あるいは周囲に穴のある横型バッフルの一枚または数枚で造るすることができる。オート
20 クレーブ内にNaフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊を溶解領域に配置し、シードを結晶化領域に配置する。溶解領域と結晶化領域間の超臨界溶液の対流は前記の装置によって管理される。溶解領域は横型バッフルの上位に、結晶化領域は横型バッフルの下位に位置する。

実施された研究結果によると、最良の窒化ガリウムのバルク単結晶の欠陥密度が約 $10^4/\text{cm}^2$ であり、表面（0002）に対するX線測定の半値幅が 60 arcsec 以下であったので、それを用いる半導体素子の適切な品質と寿命特性を確保できる。

窒化ガリウムは、アルカリ金属あるいはその化合物（ KNH_2 等）を含有する

NH_3 において、良い溶解度を示す。Fig. 1のグラフでは、超臨界溶媒内の窒化ガリウムの溶解度は 400°C と 500°C の温度と圧力との関数として表示されたが、この溶解度はモル%： $\text{S} \equiv \text{Ga N}$ 溶液： $(\text{KNH}_2 + \text{NH}_3)$ 100%と定義する。この場合の溶媒とは、モル比 $X \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$ が0.07となる超臨界アンモニア内の KNH_2 溶液である。前記のグラフによると、溶解度は圧力の増加関数であり、温度の減少関数である。この関係を利用し、溶解度の高い条件でガリウム含有窒化物の溶解を行い、溶解度が低い条件で結晶させることによって、窒化ガリウムのバルク単結晶を成長することができる。この負の温度勾配は、温度差が生じた場合において Ga N の化学輸送が低温の溶解領域から高温の結晶化領域へ行われることを意味する。次ぎに、加熱などのような条件変化を適切に行い、窒化ガリウムに対して過飽和溶液をつくることによって、シード面に結晶が成長する。本発明の方法は、シード面に窒化ガリウムのバルク単結晶の成長を可能にし、窒化ガリウムの単結晶からなるシード上にバルク単結晶層として得られる Ga N の化学量論的な成長に繋がる。前記の単結晶は、アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶液内に成長されるので、得られた単結晶も0.1 ppm以上のアルカリ金属を含む。また、設備の腐食を防ぐ超臨界溶液の塩基性を保持するために、意図的に溶媒にハロゲン物質を投与しないのである。更に、窒化ガリウムのバルク単結晶に濃度 $10^{17} \sim 10^{21} / \text{cm}^3$ のドナー (Si, O等)、アクセプター (Mg, Zn等)、磁気物質 (Mn, Cr等) をドーピングすることができる。ドーピングによってガリウム含有窒化物の光学・電気・磁気特性が変えられる。その他の物理的な特性において、成長された Ga N のバルク単結晶表面の欠陥密度が $10^6 / \text{cm}^2$ 以下、好ましくは $10^5 / \text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $10^4 / \text{cm}^2$ 以下である。また、(0002) 面に対するX線の半値幅は600 arcsec以下、好ましくは300 arcsec以下、より好ましくは60 arcsec以下で成長することができる。

実施例 1

容積 10.9 cm^3 の高圧オートクレーブ [H. Jacobs, D. Schmidt, Current Topics in Material Science, vol. 8, ed. E. Kaldis (north-Holland, Amsterdam, 19810, 381設計) に坩堝 2 台を導入し、一つにNaフラックス法で形成した厚み

0.1 mmのGa₂N薄板を0.4 g配置し、もう一つにHVPE法で得られた厚み0.2 mm、重量0.1 gのシードを配置した。オートクレーブに純度4Nの金属カリウムを0.72 g投与した。さらにアンモニアを4.81 g投与した後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉に投入し、400℃までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は2 kbarであった。8日後、温度を500℃までに加熱し、圧力を2 kbarに保持した状態で更に8日間放置した（図2）。工程の結果として、フィードストックであるNaフラックス法で形成したGa₂Nの全量が溶解し、部分的に溶解したシード上にGa₂N層が再結晶した。両面の単結晶層は総厚み約0.4 mmを有していた。

10 実施例2

容積10.9 cm³の高圧オートクレーブに坩堝2台を導入し、一つにNaフラックス法で形成した厚み0.1 mmのGa₂N薄板を0.4 g入れ、もう一つにHVPE法で得られた厚み2倍、重量0.1 gのシードを配置した。オートクレーブに純度4Nの金属カリウムを0.82 g投与した。さらにアンモニアを5.43 g投与した後、オートクレーブを密閉した。オートクレーブを炉に投入し、500℃までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は3.5 kbarであった。2日後、圧力を2 kbarに低下し、温度を500℃で保持した状態で更に4日間放置した（図3）。工程の結果として、Naフラックス法で形成したGa₂Nの全量が溶解し、部分的に溶解したシード上にGa₂N層が再結晶した。両面の単結晶層は総厚み約0.25 mmを有していた。

20 実施例3

容積35.6 cm³の高圧オートクレーブ1（図7）にNaフラックス法で形成したGa₂Nの3.0 gを溶解領域13と結晶化領域14に同量に分けてから配置し、純度4Nの金属カリウムを2.4 g加えた。次ぎにアンモニア（5N）を15.9 g投与し、オートクレーブ1を密閉した後、炉ユニット4に入れて、450℃までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約2 kbarであった。1日後、結晶化領域14の温度を500℃までに増加し、溶解領域13の温度を400℃までに低下した。この状態のオートクレーブ1を更に6日間放置した（図4）。工程の結果として、溶解領域13のGa₂Nの一部が溶解し、結晶化領域14のGa

Nシードの上に窒化ガリウムが成長した。

実施例 4

容積 36 cm^3 の高圧オートクレーブ 1 (図 7) の溶解領域 13 に Na フラックス法で形成した GaN からなるフィードストックを 1.6 g 配置し、結晶化領域 14 には HVPE 法で得られた GaN シードを 0.8 g 配置した。更に純度 4 N の金属カリウムを 3.56 g 加えた。次ぎにアンモニア (5 N) を 14.5 g 投与し、オートクレーブ 1 を密閉した。オートクレーブ 1 を炉ユニット 4 に入れて、 425°C までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約 1.5 kbar であった。1 日後、溶解領域 13 の温度を 400°C までに低下し、結晶化領域 14 の温度を 450°C までに増加した。この状態のオートクレーブを更に 8 日間放置した (図 5)。工程の結果として、溶解領域 13 の GaN の一部が溶解し、結晶化領域 14 の HVPE・GaN シードの上に窒化ガリウムが成長した。両面の単結晶層は総厚み約 0.15 mm を有していた。

実施例 5

容積 36 cm^3 の高圧オートクレーブ 1 (図 7) の溶解領域 13 に Na フラックス法で形成した GaN からなるフィードストックを 2 g 配置し、純度 4 N の金属カリウムを 0.47 g 加えた。結晶化領域 14 には HVPE 法で得られた GaN シードを 0.7 g 配置した。次ぎにアンモニア (5 N) を 16.5 g 投与し、オートクレーブ 1 を密閉した。オートクレーブ 1 を炉ユニット 4 に入れて、 500°C までに加熱した。オートクレーブ内の圧力は約 3 kbar であった。1 日後、溶解領域 13 の温度を 450°C までに低下し、結晶化領域 14 の温度を 550°C までに増加した。この状態のオートクレーブを更に 8 日間放置した (図 6)。工程の結果として、溶解領域 13 の GaN の一部が溶解し、結晶化領域 14 のシード上に窒化ガリウムが成長した。両面の単結晶層は総厚み約 0.4 mm を有していた。

本発明に関わる方法は超臨界溶媒内にガリウム含有窒化物のバルク単結晶を生産する設備を利用して実施されている。この設備の主な部分は超臨界溶媒を生成するオートクレーブ 1 とオートクレーブ 1 の中にある超臨界溶液内の化学輸送を可能とする管理装置 2 で構成されている。上記のオートクレーブ 1 を加熱措置 5

または冷却装置 6 を備えた炉 (2 台) ユニット 4 の室内 3 に投入し、炉ユニット 4 に対して一定の位置を保つために、ボルトの固定装置 7 で固定する。炉ユニット 4 を炉床 8 に設置し、炉ユニット 4 と炉床 8 の周囲に巻かれたスチールテープ 9 で固定される。炉床 8 と炉ユニット 4 を回転台 10 に設置し、特定の角度でピン固定装置 11 で固定することによって、オートクレーブ 1 内の対流種類と対流速度を管理することができる。炉ユニット 4 に投入されたオートクレーブ 1 内の超臨界溶液の対流を、結晶化領域 14 と溶解領域 13 を区分し、中心あるいは周囲に穴のある横型バップル 12 一枚又は数枚で構成される対流管理装置 2 によって設定する。オートクレーブ 1 内の両領域の温度を、炉ユニット 4 に設置された制御装置 15 によって、100℃～800℃の範囲内に設定する。炉ユニット 4 の低温領域に相当するオートクレーブ 1 内の溶解領域 13 は、横型バップル 12 の上位に位置され、その領域 13 内に GaN 1.6 を配置する。炉ユニット 4 の高温領域に相当するオートクレーブ 1 内の結晶化領域 14 は横型バップル 12 の下位に位置される。この領域 14 にシード 17 が配置されるが、その配置の位置を対流の上流と下流が交差する場所の下位に設定する。

産業上の利用の可能性

このように得られたガリウム含有窒化物のバルク単結晶は、結晶性が良いため、窒化物半導体を利用するレーザダイオードなどのような光学素子の基板として応用できるのである。

請 求 の 範 囲

1. 窒化ガリウムのバルク単結晶を得る方法であって、オートクレイブ中にアルカリ金属イオンを含有する超臨界アンモニア溶媒を形成し、該超臨界アンモニア溶媒中にフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊を溶解させ、超臨界溶媒への前記フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解時より高温および/またはより低圧の条件において上記フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解した超臨界溶液から窒化ガリウムをシード面に結晶させることを特徴とする方法。
2. 前記フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊の溶解工程とは別個に、超臨界溶液をより高温および/またはより低圧に移動させる工程を備える請求項1記載の方法。
3. オートクレイブ中に温度差を有する少なくとも2つの領域を同時形成し、前記フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊を低温の溶解領域に配置し、シードを高温の結晶化領域に配置することを特徴とする請求項1記載の方法。
4. 溶解領域と結晶化領域の温度差は、超臨界溶液内の化学輸送を確保する範囲に設定されることを特徴とする請求項3記載の方法。
5. 超臨界溶液内の化学輸送は主として対流によって行われることを特徴とする請求項4記載の方法。
6. 溶解領域と結晶化領域の温度差は1℃以上であることを特徴とする請求項4記載の方法。
7. 前記フラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊はドナー、アクセプタまたは磁気性のドーパを含有できることを特徴とする請求項1記載の方法。
8. 超臨界溶媒はNH₃、またはその誘導体を含有することを特徴とする請求項1記載の方法。
9. 超臨界溶媒は少なくともナトリウムまたはカリウムのイオンを含有することを特徴とする請求項1記載の方法。
10. シードは少なくともガリウムまたは他のIII族元素を含む窒化物の結晶層を有する請求項1記載の方法。

11. シードが有するガリウム含有窒化物の結晶層における表面欠陥密度は $10^6 / \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。
12. シードはフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊であることを特徴とする請求項1記載の方法。
- 5 13. シード表面における(0002)面のX線のロックングカーブの半値幅(FWHM)は 120 arc sec 以下であることを特徴とする請求項1記載の方法。
14. 窒化ガリウムの結晶化工程は $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 、好ましくは $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $400 \sim 550^\circ\text{C}$ の温度で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。
- 10 15. 窒化ガリウムの結晶化工程は $100 \sim 10000 \text{ bar}$ 、好ましくは $1000 \sim 5500 \text{ bar}$ 、より好ましくは $1500 \sim 3000 \text{ bar}$ の圧力で行われることを特徴とする請求項1記載の方法。
16. 超臨界溶媒内のアルカリ金属イオンの濃度は窒化ガリウムの特定溶解度を確保できるように調整されることを特徴とする請求項1記載の方法。
- 15 17. 超臨界溶液内の他の成分に対するアルカリ金属イオンのモル比を $1:200 \sim 1:2$ 、好ましくは $1:100 \sim 1:5$ 、より好ましくは $1:20 \sim 1:8$ の範囲以内に管理する請求項1記載の方法。
18. 窒化ガリウムのバルク単結晶を得る方法であって、オートクレイブ内でフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊をアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、窒化ガリウムの溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液から窒化ガリウムの溶解度の負の温度係数を利用してオートクレイブ内に配置されたシード面のみに窒化ガリウムの結晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。
- 20 19. 窒化ガリウムのバルク単結晶を得る方法であって、オートクレイブ内でフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊をアンモニアとアルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、窒化ガリウムの溶解度が正の圧力係数を有する超臨界溶液を供給し、上記超臨界溶液から窒化ガリウムの溶解度の正の圧力係数を利用してオートクレイブ内に配置されたシード面のみに窒化ガリウムの結
- 25

晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。

20. 前記アルカリ金属のイオンがアルカリ金属またはハロゲン物質を含有しないミネライザーの形で投与されることを特徴とする請求項18または19記載の方法。

5 21. アルカリ金属イオンが Li^+ , Na^+ , K^+ から選ばれる1種または2種以上を含む請求項20記載の方法。

22. 前記のシードはフラックス法で形成した窒化ガリウム単結晶塊であることを特徴とする請求項18または19記載の方法。

23. 窒化ガリウムのバルク単結晶を結晶化させる方法であって、アンモニアと
10 アルカリ金属イオンを含有する超臨界溶媒の中に溶解し、窒化ガリウムの溶解度が負の温度係数を有する超臨界溶液を、少なくともオートクレーブ内のシードの配置された領域において、所定の温度に上昇または所定の圧力に低下させて超臨界溶液の溶解度をシードに対する過飽和領域であって、自発的結晶化が起こらない濃度以下に調節してオートクレーブ内に配置されたシード面のみに GaN の結
15 晶を選択的に成長されることを特徴とする方法。

24. オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という2つの領域を同時形成し、シードに対する超臨界溶液の過飽和の管理を溶解温度と結晶化温度の調整によって行われることを特徴とする請求項23記載の方法。

25. 結晶化領域の温度を $400 \sim 600^\circ\text{C}$ の温度に設定することを特徴とする
20 請求項24記載の方法。

26. オートクレーブ内に溶解領域と結晶化領域という2つの領域を同時形成し、領域間の温度差を 150°C 以下、好ましくは 100°C 以下に保持することを特徴とする請求項23記載の方法。

27. シードに対する超臨界溶液の過飽和調整が低温の溶解領域と高温の結晶化領域を区分するバッフルを1または複数設け、溶解領域と結晶化領域の対流量を調整により行われることを特徴とする請求項23記載の方法。
25

28. オートクレーブ中に特定の温度差を有する溶解領域と結晶化領域という2つの領域を形成し、シードに対する超臨界溶液の過飽和調整は、シードの総面積を上回る総面積を有する窒化ガリウム結晶として投与されるフラックス法で形成

した窒化ガリウム単結晶塊を利用することによって行われることを特徴とする請求項23記載の方法。

1/5

图 1

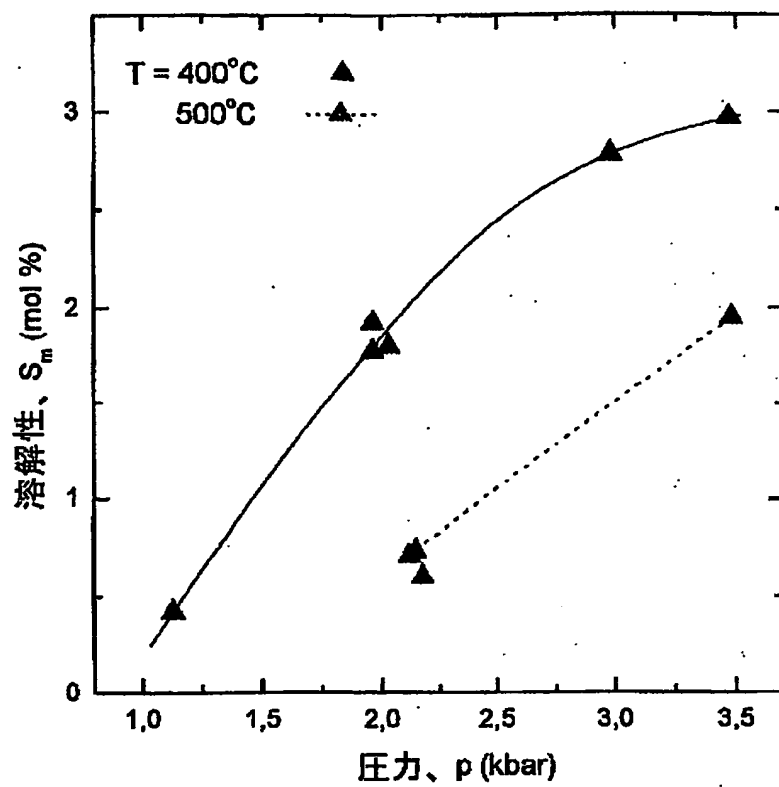
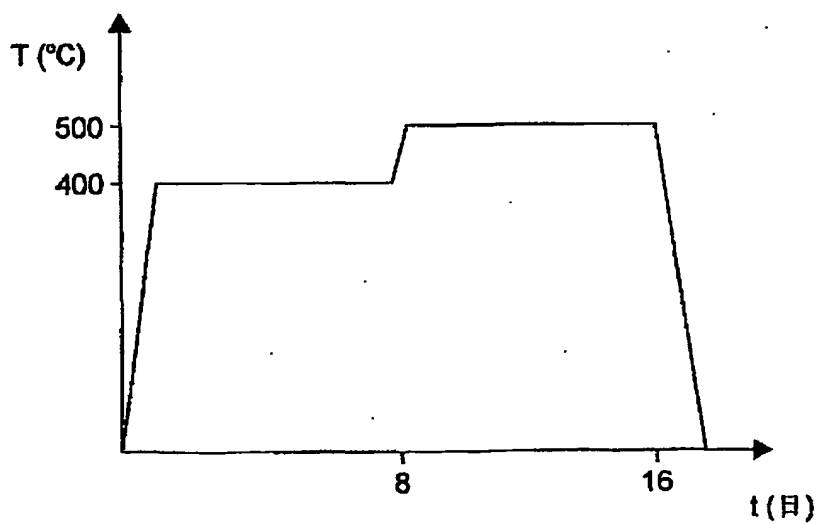


图 2



2/5

図 3

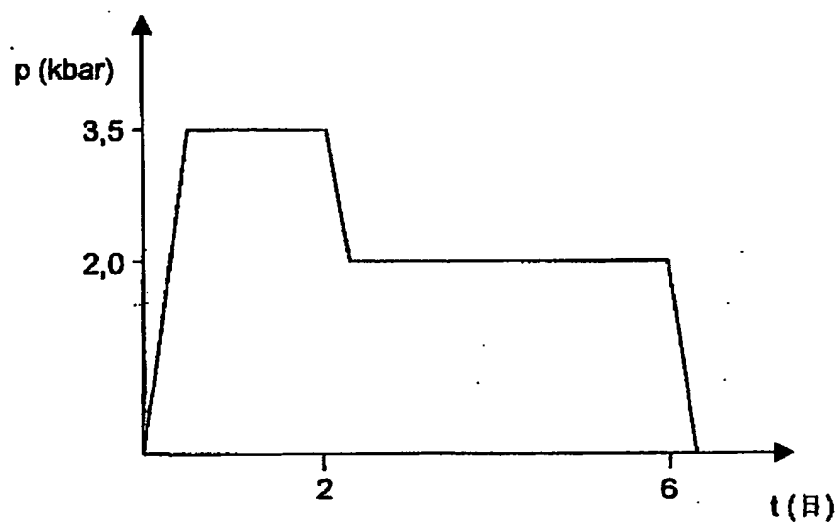
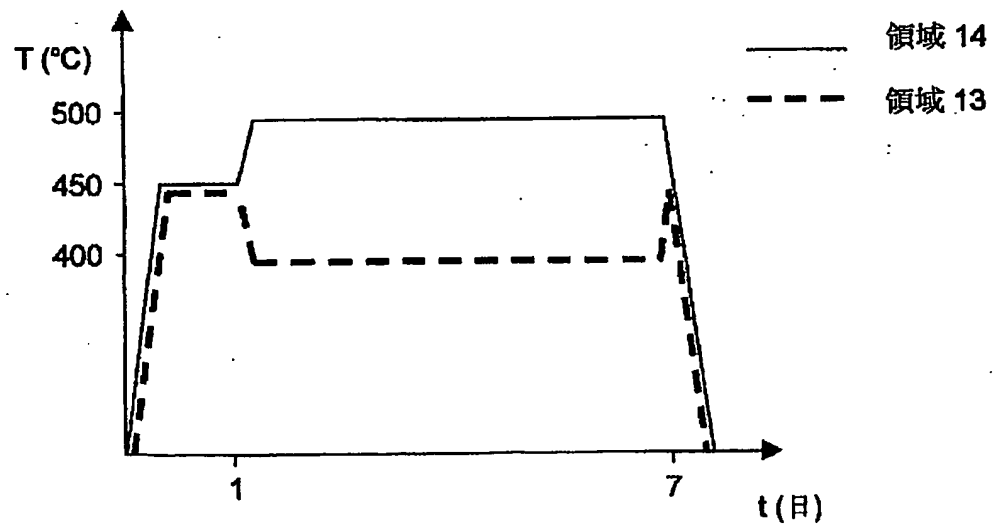


図 4



3/5

図 5

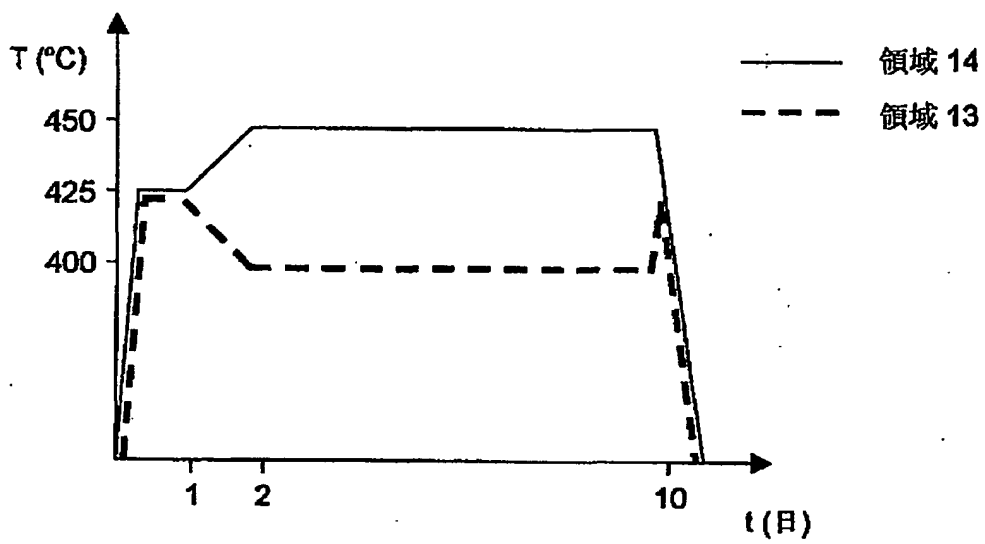
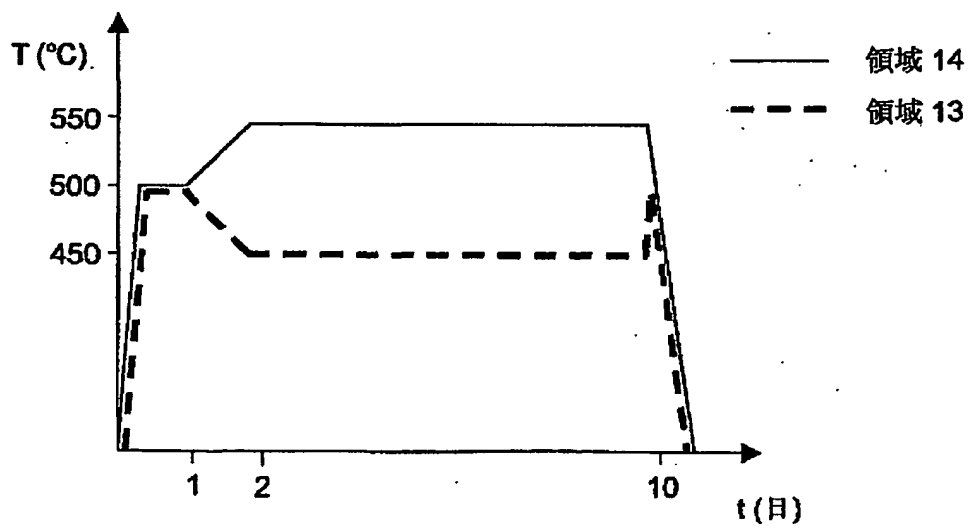
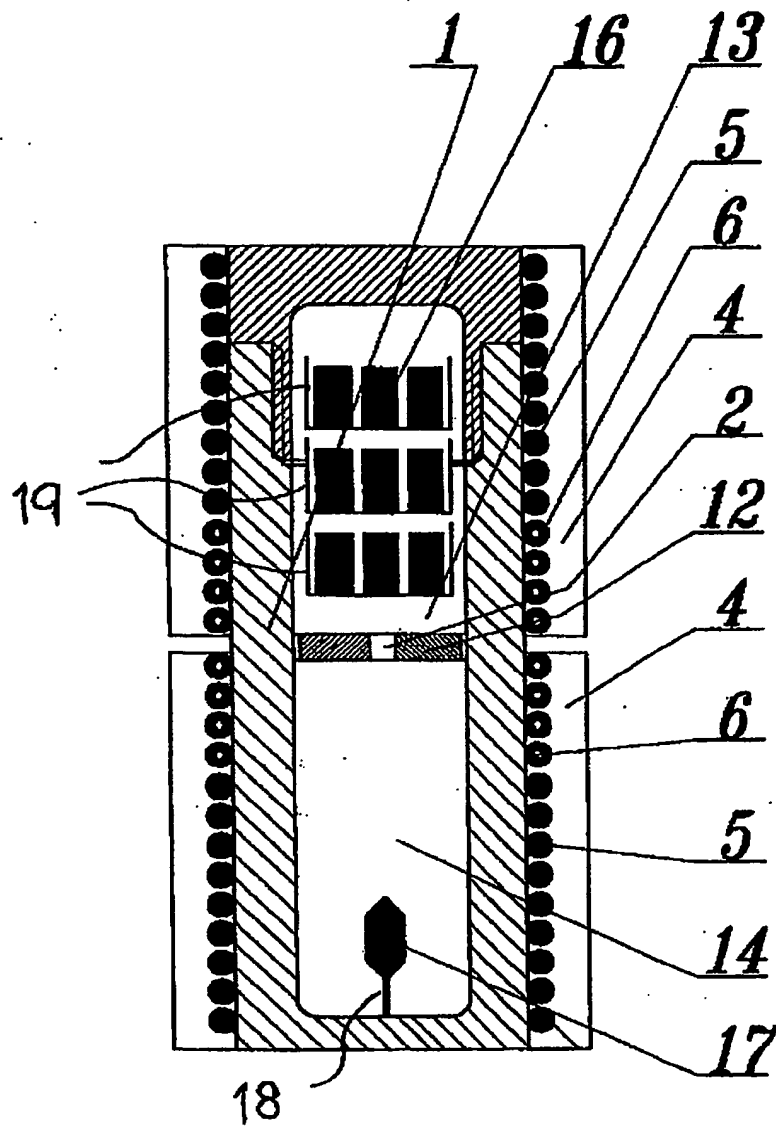


図 6



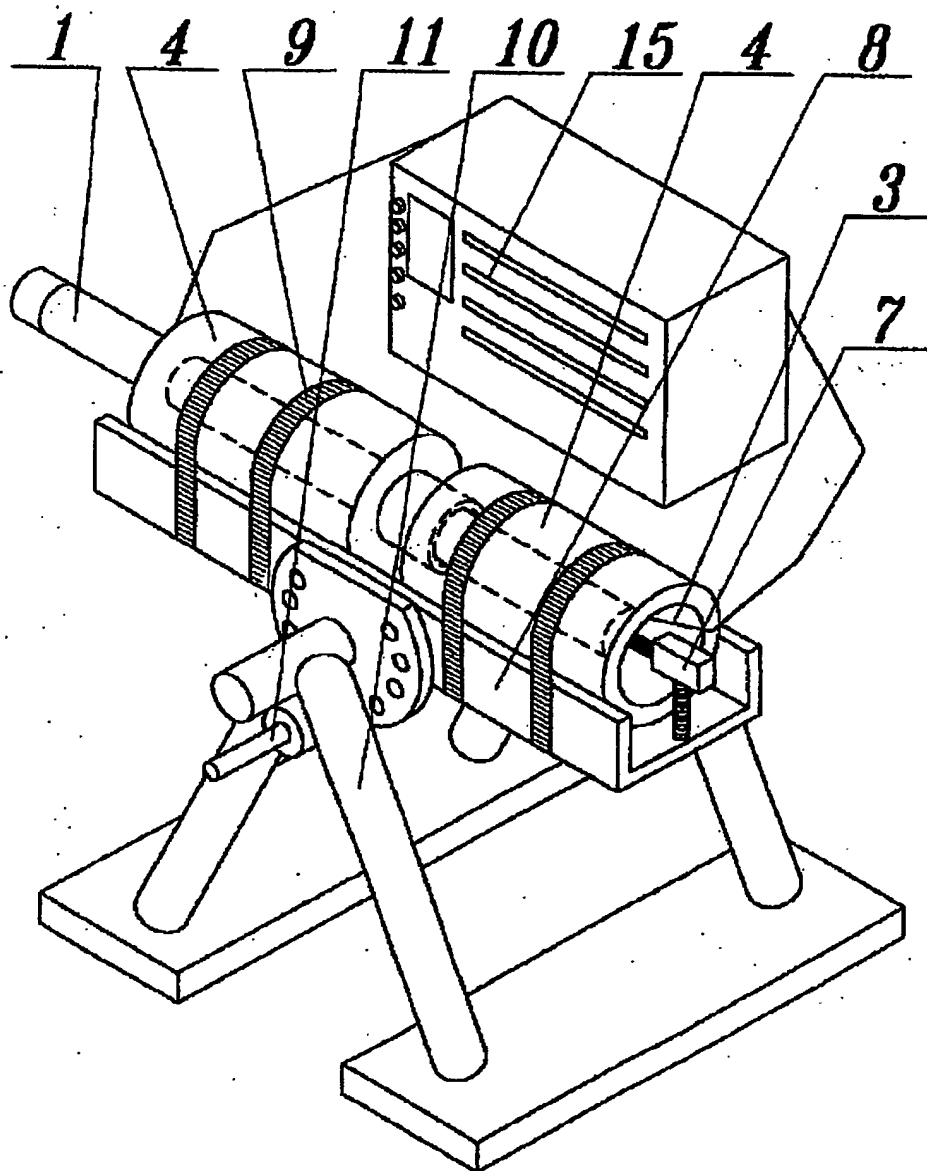
4/5

图 7



5/5

図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/05625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Douglas R. KETCHUM et al., Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia. Journal of Crystal Growth. 3 January, 2001, (03.01.01), Vol.222, Pages 431 to 434	1-28
A	R. DWILINSKI et al., AMMONO method of GaN and AlN production. Diamond and Related Materials. 1998, Vol.7, No.9, pages 1348 to 1350	1-28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August, 2002 (16.08.02)

Date of mailing of the international search report

03 September, 2002 (03.09.02)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C30B29/38		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. ⁷ C30B1/00-35/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CAS ONLINE		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Douglas R. KETCHUM et al. Crystal growth of gallium nitride in supercritical ammonia. Journal of Crystal Growth. 3 Jan. 2001, Vol.222, pp.431-434	1-28
A	R. DWILINSKI et al. AMMONO method of GaN and AlN production. Diamond and Related Materials. 1998, Vol.7, No.9, pp.1348-1350	1-28
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 16.08.02	国際調査報告の発送日 03.09.02	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 平塚 政宏 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 2927